

PREPARATION OF MONONUCLEAR DETERGENT PARTICLE GROUP

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP2000186300
Veröffentlichungsdatum : 2000-07-04
Erfinder : KUBOTA TERUO;; TAKATANI HITOSHI;; YAMASHITA HIROYUKI;; NITTA SHUICHI
Anmelder : KAO CORP
Veröffentlichungsnummer : JP2000186300
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP19990278632 19990930
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert)
Klassifikationssymbol (IPC) : C11D17/06; C11D11/00
Klassifikationssymbol (EC) :
Korrespondierende Patentschriften JP3269616B2

Bibliographische Daten

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a mononuclear detergent particle group in high yield which is simple in the production step, reduced in the variability of the average particle diameter and the particle size distribution of detergent particle group relative to the variability of the compounding amount of a surface active agent composition and capable of easily adjusting the average particle diameter and the particle size distribution in the method of preparing mononuclear particle group having a surface active agent composition, and a method of preparing mononuclear detergent particle group which are good in the powder properties of the detergent particle group, and simultaneously can be compounded with a large amount of a surface active agent composition.

SOLUTION: A method of preparing mononuclear detergent particle group comprises mixing base granule group having an average particles diameter of 150-500 μm , a bulk density of 400 g/L or more and a particle strength of 50 kg/cm² or more with a surface active agent composition in such a mixing condition as not to substantially disintegrate the base granules, and subsequently mixing the resulting mixture with fine powder while substantially retaining the morphology of the base granules containing the surface active agent composition to obtain the mononuclear detergent particle group.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186300

(P2000-186300A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 D 17/06		C 1 1 D 17/06	
11/00		11/00	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-278632	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年9月30日 (1999.9.30)	(72) 発明者	窪田 輝夫 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
(31) 優先権主張番号	特願平10-295819	(72) 発明者	高谷 仁 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
(32) 優先日	平成10年10月16日 (1998.10.16)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単核性洗剤粒子群の製法

(57) 【要約】

【課題】界面活性剤組成物を含有する単核性洗剤粒子群の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子群の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る単核性洗剤粒子群を高収率で得る製法を提供すること、並びに、該洗剤粒子群の粉末物性が良好で、かつ界面活性剤組成物の多量配合が可能な単核性洗剤粒子群の製法を提供すること。

【解決手段】平均粒径が150～500 μ m、嵩密度が400g/L以上、及び粒子強度が50kg/cm²以上のベース顆粒群と界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、次いで、得られる混合物と微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子群を得る単核性洗剤粒子群の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 工程(A)：平均粒径が150～500 μm 、高密度が400 g/L以上、及び粒子強度が50 kg/cm^2 以上のベース顆粒群と、該ベース顆粒群100重量部に対して20～100重量部の界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び

工程(B)：工程(A)で得られる混合物と、該混合物100重量部に対して5～100重量部の微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子群を得る工程、を含む、粒子成長度が1.5以下で、高密度が500 g/L以上である単核性洗剤粒子群の製法。

【請求項2】 工程(A)において、混合羽根の形状がバドル型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が0.5～8、該混合機に更に解砕翼が具備されている場合は該解砕翼を実質的に回転させない混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

【請求項3】 工程(A)において、混合羽根の形状がスクリー型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が0.1～4の混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

【請求項4】 工程(A)において、混合羽根の形状がリボン型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が0.05～4の混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

【請求項5】 工程(B)において、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が2以上、該解砕翼のフルード数が200以上の混合条件にて混合操作を行う請求項1～4いずれか記載の製法。

【請求項6】 工程(A)で得られる混合物の形態が、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかである請求項1～5いずれか記載の製法。

【請求項7】 界面活性剤組成物が、非イオン性界面活性剤、該非イオン性界面活性剤100重量部に対して0～300重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び該非イオン性界面活性剤100重量部に対して1～100重量部の、該非イオン性界面活性剤の固定化剤を含有する請求項1～6いずれか記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、界面活性剤組成物を添加してなる単核性洗剤粒子群の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】非イオン性界面活性剤等の液状の界面活性剤を粉末洗剤として用いるための方法としては、液状の界面活性剤を粉体に担持させる方法がある。

【0003】特開昭52-110710号公報には、多孔質外面と骨格内部構造を有する基剤ビーズの内部に液

体又は液化可能な有機物質を配置させ、該ビーズ表面には非イオン性洗剤が実質上存在しない顆粒状洗剤が開示されている。しかしながら、この技術では該ビーズが吸油可能な量以上の液状成分を配合することができず、しかも界面活性剤の配合量が増加すると粒子表面に液が残存し易く、流動性が悪化する傾向があるために、本技術によっては界面活性剤の配合量を高めることができない。

【0004】特開平5-209200号公報には、非イオン性界面活性剤を主基剤とする混合物を洗剤原料として用い、そして攪拌羽根を備え、攪拌羽根と器壁との間にクリアランスを有する攪拌混合機の壁に洗剤原料の付着層を形成させ、攪拌羽根により高密度を高めつつ造粒する非イオン性洗剤粒子の製法が開示されている。しかしながら、この技術は工程が複雑であり、界面活性剤の配合量が変動すると洗剤粒子の粒径が変動する。さらにこの技術は、当然のことながら機内での洗剤原料の付着も顕著であり、その付着状況によっても洗剤粒子の粒径や高密度に変動をきたす。

【0005】従って、品質の安定した製品を生産するためには、該非イオン性界面活性剤の配合量の変動に対して安定した品質の製品を得るという粉末洗剤の製法を構築することは極めて重要である。取り分け、液状界面活性剤の含有量の高い粉末洗剤は洗浄性能に優れているが、上記の理由により、品質の安定した製品を生産することは困難であり、多量配合による粉末物性の悪化の問題も未解決であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、界面活性剤組成物を含有する単核性洗剤粒子群の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子群の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、ベース顆粒群の選択により平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る単核性洗剤粒子群を高収率で得る製法を提供することにある。さらに本発明の課題は、該洗剤粒子群の流動性等の粉末物性が良好で、かつ界面活性剤組成物の多量配合が可能な単核性洗剤粒子群の製法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、工程(A)：平均粒径が150～500 μm 、高密度が400 g/L以上、及び粒子強度が50 kg/cm^2 以上のベース顆粒群と、該ベース顆粒群100重量部に対して20～100重量部の界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び

工程(B)：工程(A)で得られる混合物と、該混合物100重量部に対して5～100重量部の微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子群を得る工程を含

む、粒子成長度が1.5以下で、高密度が500g/L以上である単核性洗剤粒子群の製法に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】1. ベース顆粒群

本明細書において「ベース顆粒群」とは、平均粒径が150~500 μ m、高密度が400g/L以上、及び粒子強度が50kg/cm²以上の顆粒群である。

【0009】ベース顆粒群の平均粒径は、溶解性並びに流動性に優れた単核性洗剤粒子群が得られる点で150~500 μ m、好ましくは180~350 μ mである。高密度はコンパクト化の点から400g/L以上、好ましくは500g/L以上である。溶解性の点から150g/L以下が好ましく、1200g/L以下が更に好ましい。粒子強度は50kg/cm²以上であり、単核性洗剤粒子群の安定生産性の点から100kg/cm²以上が好ましく、200kg/cm²以上が更に好ましい。溶解性の点から5000kg/cm²以下が好ましく、3000kg/cm²以下が更に好ましい。ベース顆粒群の粒子強度がこの範囲であれば、該ベース顆粒の工程(A)での混合時の崩壊が実質的に抑制される。

【0010】平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩を用いて試料を5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定する。高密度は、JIS K 3362により規定された方法で測定する。

【0011】粒子強度の測定法は、下記の通りである。内径3cm×高さ8cmの円柱状の容器に試料20gを入れ、30回タッピング(筒井理化学器械(株)製、TVP1型タッピング式密充填かさ密度測定器、タッピング条件:周期36回/分、60mmの高さから自由落下)を行い、その時の試料高さ(初期試料高さ)を測定する。その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を10mm/minの速度で加圧し、荷重-変位曲線の測定を行い、変位率が5%以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を粒子強度とする。

【0012】本発明におけるベース顆粒群は、一般に洗剤に配合され、水中で溶解又は分散する物質の顆粒群であればよく、例えば、トリポリリン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、結晶性アルミノケイ酸塩、クエン酸塩といったアルカリ性を呈する粒子群; 芒硝、食塩、クエン酸といった中性又は酸性を呈する粒子群; 又は各種洗剤ビルダーを含有する水スラリーを噴霧乾燥等により乾燥した粒子群が挙げられる。ベース顆粒群は単独成分のみで構成されていても良く、複数成分から構成されていても良い。

【0013】その中でも、洗剤ビルダーを含有する水スラリーを乾燥した粒子群が、界面活性剤組成物の配合量を多くできるという点から顆粒群として好ましい。かかるベース顆粒群は、例えば、水不溶性無機物、水溶性ボ

リマー及び水溶性塩類を含む水スラリーであって、各成分の含有量が該水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、20~90重量%、2~30重量%、5~78重量%である水スラリーを噴霧乾燥して得ることができる。上記組成範囲において、乾燥方法並びに乾燥条件の調整によりベース顆粒群の粒子強度、高密度、平均粒径の制御が可能となる。

【0014】ここで、水不溶性無機物としては、結晶性又は非晶質のアルミノケイ酸塩; 二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、バーライト、ペントナイト等の粘土化合物等が挙げられる。水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。水溶性塩類としては、炭酸基、炭酸水素基、硫酸基、亜硫酸基、硫酸水素基、塩酸基、又はリン酸基等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性の無機塩類や、クエン酸やフマル酸塩などの低分子量の水溶性有機塩類等が挙げられる。また、水スラリー中に配合できる他の任意成分として蛍光染料等が挙げられる。色むら等の抑制の観点から蛍光染料等を水スラリーへ配合することが好ましい。

【0015】水スラリー中の水不溶性無機物、水溶性ポリマー、及び水溶性塩類の含有量は、水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、30~75重量%、3~20重量%、10~67重量%の範囲がより好ましく、40~70重量%、5~20重量%、20~55重量%の範囲が特に好ましい。

【0016】2. 界面活性剤組成物

界面活性剤組成物は、例えば工程(A)の混合操作時において液状を呈する界面活性剤を含有する組成物が挙げられる。したがって、混合操作時の温度にて液体の界面活性剤だけでなく、該温度にて固体の界面活性剤であっても、それを適当な媒体に溶解又は分散させて溶液又は懸濁液として得ることができるものであれば、かかる界面活性剤も本工程において使用することができる。

【0017】界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、本明細書において界面活性剤組成物の一つの態様として、非イオン性界面活性剤、該非イオン性界面活性剤100重量部に対して0~300重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び該非イオン性界面活性剤100重量部に対して1~100重量部の、該非イオン性界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物が挙げられる。硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤は、より好ましくは非イオン性界面活性剤100重量部に対して20~200重量部である。かかる組成の界面活性剤組成物は、望ましい泡立ち性や洗浄性能を得られることから、より好ましい。

【0018】本明細書において「固定化剤」とは、常温で液状の非イオン性界面活性剤の流動性を抑え、かつ、かかる非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物が流動性を失った状態での硬度を著しく高めることができる基剤を意味する。かかる固定化剤としては、例えば、脂肪酸塩、ヒドロキシ脂肪酸塩、アルキルリン酸塩等の陰イオン性界面活性剤等、ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキル型非イオン性化合物、ポリエーテル系非イオン性化合物等が挙げられる。固定化剤は、より好ましくは非イオン性界面活性剤100重量部に対して5~50重量部である。固定化剤を含有する界面活性剤組成物を使用することにより、常温での保存時における界面活性剤のシミ出しを抑制することができる。

【0019】界面活性剤組成物の配合量は、洗浄力を発揮させる観点から、ベース顆粒100重量部に対して20重量部以上であり、好ましくは25重量部以上、更に好ましくは30重量部以上である。溶解性及び流動性の観点から、ベース顆粒100重量部に対して100重量部以下であり、好ましくは80重量部以下、更に好ましくは70重量部以下である。

【0020】3. ベース顆粒群以外の粉体原料

本明細書で言う「ベース顆粒群以外の粉体原料」とは、常温で粉末の洗浄力強化剤又は吸油剤を意味する。具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能のいずれも有する基剤等や、金属イオン封鎖能は低いが高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノケイ酸塩等が挙げられる。かかる粉体原料を所望によりベース顆粒群と併用することで、界面活性剤組成物の高配合化及び混合機内への混合物の付着の低減化が達成され、また、洗浄力の向上を図ることもできる。

【0021】ベース顆粒群以外の粉体原料は所望により工程(A)で配合して混合される。その場合の配合量は、所定の効果を発揮させる点から、ベース顆粒群100重量部に対して好ましくは1重量部以上、より好ましくは3重量部以上である。また、溶解性の点から、ベース顆粒群100重量部に対して好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。

【0022】4. 微粉体

本明細書において、「微粉体」とは単核性洗剤粒子の表面に被覆され、洗剤粒子群の流動性を向上させるために配合する粉体であり、高いイオン交換能や高いアルカリ能を有するものが、洗浄面から好ましい。具体的には、アルミノケイ酸塩が好ましい。アルミノケイ酸塩以外では、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性ケイ酸塩化合物等のケイ酸塩化合物のような無機微粉体も好ましい。また、一次粒子が10 μ m以下の金属石鹸も同様に

用いることができる。

【0023】微粉体は、単核性洗剤粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性が向上する点で、その一次粒子の平均粒径が0.1~10 μ mのものが好ましい。該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、又は顕微鏡観察により測定できる。

【0024】微粉体の使用量としては、単核性粒子群を得る観点から、工程(A)で得られる混合物100重量部に対して5重量部以上であり、10重量部以上がより好ましい。また、流動性の観点から、100重量部以下であり、75重量部以下が好ましく、50重量部以下が特に好ましい。

【0025】5. 単核性洗剤粒子群の製法 5-1. 工程(A)

工程(A)における混合条件は、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件を選択すれば良い。例えば、攪拌翼を具備する混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制させる観点及び混合効率の観点から、機内に具備された攪拌翼の混合羽根の形状がバドル型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.5~8、更に好ましくは0.8~4、特に好ましくは0.8~2である。また、混合羽根の形状がスクリー型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.1~4、更に好ましくは0.15~2である。また、混合羽根の形状がリボン型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.05~4、更に好ましくは0.1~2である。

【0026】さらに、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いても良い。かかる混合機を用いて粉体と液体を混合する場合、従来では混合を促進する点から該解砕翼を高速回転させることが通例であった。しかしながら本発明においては、かかる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、解砕翼を実質的に回転させないことが好ましい。解砕翼を実質的に回転させないとは、該解砕翼を全く回転させないこと、又は該解砕翼の形状、大きさ等を鑑みて、ベース顆粒を崩壊させない範囲内で、該解砕翼近傍の各種原料の滞留を防止する目的で該解砕翼を回転させることをいう。具体的には連続的に該解砕翼を回転させる場合はフルード数として200以下、好ましくは100以下、間欠的に回転させる場合、フルード数は特に制限されない。このような条件で混合することにより、ベース顆粒を実質的に崩壊させることなく混合物を得ることができる。本明細書において、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめないとは、混合物中でベース顆粒の70%以上がその形態を維持していることであり、その確認方法として、例えば得られた混合物を有機溶媒を用いて可溶分を抽出した後の粒子を観察する方法が挙げられる。

【0027】本明細書で定義されるフルード数は以下の式で算出する。

フルード数 $=V^2/(R \times g)$

ここで、V：攪拌翼又は解砕翼の先端の周速〔m/s〕

R：攪拌翼又は解砕翼の回転半径〔m〕

g：重力加速度〔m/s²〕

【0028】混合時の機内温度は、ベース顆粒の崩壊を実質的に抑制しながら界面活性剤組成物とベース顆粒群を効率的に混合できる温度が好ましい。例えば、混合する界面活性剤組成物の流動点以上が好ましく、流動点の10℃以上がより好ましく、流動点の20℃以上が特に好ましい。また、混合時間は2～10分程度が好ましい。機内温度の調整はジャケット等に冷水や温水を流すことにより行うことができる。そのため、混合に用いる装置はジャケットを備えた構造のものが好ましい。界面活性剤組成物の流動点は、JIS K 2269の方法により測定される値である。

【0029】界面活性剤組成物とベース顆粒群の混合方法としては、回分式でも連続式でも良い。回分式で混合する場合、予めベース顆粒群を混合機に仕込んだ後、界面活性剤組成物を液体状態で添加することが好ましく、特に液体状態の界面活性剤組成物を噴霧して供給することが好ましい。供給する界面活性剤組成物の温度は、界面活性剤組成物の流動点の10℃以上が好ましく、流動点の20℃以上が更に好ましい。

【0030】回分式で混合を行う場合、本発明を満足できる混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば混合羽根の形状がバドル型の混合機として、(1)混合槽で内部に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー：例えばヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、パーティカルグラニュレーター（（株）パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシエアミキサー（太平洋機工（株）製）、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等、混合羽根の形状がリボン型の混合機として、(2)円筒型、半円筒型又は円錐型の固定された容器内でスパイラルを形成したリボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー：リボンミキサー（日和機械工業（株）製）、パッチニーダー（佐竹化学機械工業（株）製）、リボコーン（（株）大順製作所製）等、混合羽根の形状がスクリー型の混合機として、(3)コニカル状の容器に沿ってスクリーが容器の壁と平行の軸を中心として自転しながら公転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばナウターミキ

*キサー（ホソカワミクロン（株）製）、SVミキサー（神鋼バンテック（株）製）等がある。

【0031】上記の混合機の中でも好ましくは、横型の混合槽で円筒状の混合槽内の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサーであり、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシエアミキサー（太平洋機工（株）製）、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等があり、後述の工程（B）を同一の装置で行うことができるので、設備の簡略化の点から好ましい。中でも、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置は通気によって混合物の湿分や温度を調節し、ベース顆粒群の崩壊を抑制できることから好ましい。また、強い剪断力を与えることなく、粉体と液体の混合が可能な円錐型スクリー混合機、リボンミキサー等の混合装置も、ベース顆粒の崩壊を抑制できる点から好ましい。

【0032】また、連続式で混合を行う場合、本発明を満足できる連続式混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば上記の混合機のうちで連続型の装置を用いてベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合させてもよい。

【0033】粉体と液体の混合物の形態は、粉体工学用語辞典（日刊工業新聞社、昭和56年発行）等の文献に記載されており、表1に要約する。工程（A）で得られる混合物の形態は、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであることがより好ましい。混合物のこのような形態は、混合物中の界面活性剤組成物がベース顆粒群が担持可能な量以上存在していることを意味する。混合物をこのような形態とすることにより、ベンチュラー域、ファニキュラーI域に比べて界面活性剤組成物を高配合できるだけでなく、混合物の形態をホイップ状にすることができ、その結果、ベース顆粒間に働くせん断力（混練抵抗）を低減させることができる。そのため、ベース顆粒の崩壊を抑制できる。また、混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであれば、微粉体による表面被覆効果が効率的に発揮されるため、流動性に優れた単核性洗剤粒子群が得られる。混合物がどの領域の形態であるかの確認はルーベ等により行うことができる。

【0034】

【表1】

	混合物の形態				
	ベンチュラー域	ファニキュラーI域	ファニキュラーII域	キャピラリー域	スラリー域
固 体	連続	連続	連続	不連続	不連続
液 体	不連続	連続	連続	連続	連続
気 体	連続	連続	不連続	なし	なし

【0035】混合物の形態を、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかとするには、ベース顆粒群に担持可能な量を鑑み、界面活性剤組成物の量を適宜調整すれば良い。

【0036】また、ベース顆粒群以外の粉体原料を工程(A)で配合する場合、該粉体原料は、界面活性剤組成物を添加する前に混合機に仕込むのが好ましい。粉体原料を配合した場合の混合条件は、ベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合する場合と同様の条件であることが好ましい。

【0037】5-2. 工程(B)

本工程において、微粉体と工程(A)で得られる混合物とを混合させることで、微粉体が該混合物(界面活性剤組成物を含有するベース顆粒群)の表面を被覆し、流動性に優れた単核性洗剤粒子群が得られる。混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域、及びスラリー域である様な、界面活性剤組成物が連続相を形成している場合は、微粉体は混合初期において連続相を断ち切る粉砕助剤としての機能を有する。

【0038】混合時の機内温度は、ベース顆粒の崩壊を抑制しながら微粉体による被覆を効率的に実施できる温度が好ましい。例えば、工程(A)で添加した界面活性剤組成物の流動点の10℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましい。また、該界面活性剤の熱安定性の観点から、機内温度は95℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。但し、工程(A)で得られる混合物の形態がベンデュラー域又はファニキュラーI域である場合は、機内温度は工程(A)で添加した界面活性剤組成物の流動点以下でもよく、所望の温度に調節することができる。混合時間は、0.5~5分程度が好ましく、0.5~3分程度がより好ましい。

【0039】工程(B)における混合条件は、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持する混合条件を選択すれば良い。好ましい混合条件としては、攪拌翼と解砕翼を両方具備した混合機を用いることであり、かかる混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、機内に具備された攪拌翼のフルード数を好ましくは10以下、更に好ましくは7以下とする。微粉体との混合、微粉体との分散の効率性の観点から、該フルード数を、好ましくは2以上、更に好ましくは3以上とする。さらに、微粉体との混合、微粉体の分散の効率性の観点から、解砕翼のフルード数としては200以上が好ましく、500以上が更に好ましい。ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、該フルード数としては8000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。フルード数がこの範囲であれば、流動性の優れた単核性洗剤粒子群を得ることができる。但し工程(B)において、混合物の温度を調整する目的で混合する場合は、攪拌翼及び解砕翼のフルード数を適宜調整すればよい。本明細書において、界面活性剤組成物を含有するベ

ース顆粒の形態を実質的に維持するとは、得られた洗剤粒子の70%以上が1個のベース顆粒から構成され、且つそのベース顆粒が崩壊していないことを意味する。その確認方法としては、工程(A)の場合と同様の手法を用いることができる。

【0040】好ましい混合機としては、工程(A)で例示した混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが挙げられる。また、工程(A)と工程(B)を別の装置を用いることにより、混合物の温度調整が容易となる。例えば、工程(B)の途中又は終了後に香料、酵素等の非耐熱性成分を添加する場合、工程(B)で混合物の温度調整を行うことが好ましい。ジャケット温度の設定や通気によって、温度を調整できる。工程(A)と工程(B)を別の装置を用いて行う場合、工程(A)で得られた混合物を効率よく工程(B)の装置へ移送するために、工程(A)終了時に微粉体の一部を添加することも好ましい態様である。

【0041】6. 単核性洗剤粒子群

本発明の製法により得られる単核性洗剤粒子とは、ベース顆粒を核として製造された洗剤粒子であって、実質的に1個の洗剤粒子の中に1個のベース顆粒を核として有する洗剤粒子をいう。

【0042】洗剤粒子の単核性を表す指標として、下式で定義される粒子成長度を用いることができる。本発明における単核性洗剤粒子群は、粒子成長度が1.5以下、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

粒子成長度 = (最終の洗剤粒子群の平均粒径) / (ベース顆粒群の平均粒径)

最終の洗剤粒子群とは、工程(B)を経て得られる洗剤粒子群をいう。

【0043】かかる単核性洗剤粒子は粒子間の凝集が抑制されているため、所望の粒径範囲外の粒子(凝集粒子)が生成することなく、高収率で所望の洗剤が得られるという利点を有する。

【0044】ベース顆粒群が噴霧乾燥粒子群の場合、本発明の製法により得られる単核性洗剤粒子群は高速溶解性を実現することができる。高速溶解性とは、以下の方法で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上である性質を言う。

【0045】5℃に冷却した、7 l、2 mg CaCO₃ / lに相当する1 lの硬水(Ca/Mgのモル比=7/3)を1 lビーカー(内径105 mm、高さ150 mmの円筒型、例えば岩城硝子社製1 lガラスビーカー)の中に満たす。ウォーターバスにて5℃の水温を保った状態で、攪拌子(長さ35 mm、直径8 mm、例えば型式: ADVANTEC社製、テフロン丸型細型)にて水深に対する渦巻きの深さが略1/3となる回転数(800 rpm)で攪拌する。1.00 gとなるように秤量した洗剤粒子群を攪拌下に前記硬水中に投入・分散させ、攪拌を

続ける。投入から60秒後にピーカー中の洗剤粒子分散液を重量既知のJIS Z 8801 (ASTM No. 200に相当) 規定の目開き74 μ mの標準篩(直径100mm)で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤粒子を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。なお、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を10 \pm 2秒とする。回収した洗剤粒子の溶残物を105℃に加熱した電気乾燥機にて1時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター(25℃)内で30分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量を求める。そして、次式によって洗剤粒子群の溶解率(%)を算出する。なお、重量の測定は精密天秤を用いて行うこととする。

【0046】

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100$$

S: 洗剤粒子群の投入重量(g)

T: 篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量(g)

【0047】単核性洗剤粒子群の高密度は500g/L以上であり、好ましくは500~1000g/L、より好ましくは600~1000g/L、特に好ましくは650~850g/Lである。高密度の測定方法はベース顆粒群と同様である。

【0048】単核性洗剤粒子群の平均粒径は、好ましくは150~500 μ m、より好ましくは180~350 μ mである。平均粒径の測定方法はベース顆粒群と同様である。

【0049】単核性洗剤粒子群の流動性は、流動時間と*

*して10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましい。流動時間は、JIS K 3362により規定された高密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

【0050】単核性洗剤粒子群の収率は、平均粒径を測定した際に1000 μ mの篩目を通過した試料の重量分率から求められる。かかる収率は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

【0051】

【実施例】実施例1

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。レディゲミキサー(松坂技研(株)製、容量130L、ジャケット付)に表2記載のベース顆粒群100重量部(20kg)を投入し、主軸(攪拌翼付き、主軸の回転数: 60rpm、攪拌翼のフルード数: 1)の回転を開始した。なお、チョッパー(解砕翼付き)は回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに、80℃の液状界面活性剤組成物50重量部(10kg)を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部(3kg)を投入し、主軸(主軸の回転数: 120rpm、攪拌翼のフルード数: 4)及びチョッパー(チョッパーの回転数: 3600rpm、解砕翼のフルード数: 1300)の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

【0052】

【表2】

			実 施 例										比 較 例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
組成 (重量部)	界面活性剤組成物	界面活性剤組成物1	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	30
		界面活性剤組成物2	50	50	30	70	55	—	30	50	30	30	50	50	—
	ベース顆粒群	噴霧乾燥粒子	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100
		炭酸ナトリウム *1)	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
	粉体原料	炭酸ナトリウム *2)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
		結晶性シリカ *3)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
		結晶性珪酸ナトリウム *4)	—	50	—	—	50	50	—	—	—	—	—	—	—
	微粉体	無定型珪酸ナトリウム *5)	15	—	10	30	—	—	15	15	8	8	15	15	—
	平均粒径 (μ m)		245	260	235	290	250	230	275	255	230	235	415	380	ND
物性等	粒子成長度		1.09	1.16	1.04	1.29	1.11	1.02	1.07	1.13	1.02	1.04	1.84	1.69	ND
	収率 (%)		98.6	98.5	99.4	98.8	98.2	98.9	98.8	99.0	99.6	99.5	84.3	78.5	ND
	高密度 (g/L)		710	770	640	690	780	780	880	760	630	640	780	720	ND
	流動性 (s)		6.4	6.5	6.6	5.9	6.1	6.0	6.2	6.4	6.5	6.4	5.8	11.5	ND
	溶解率 (%)		98	98	98	96	97	99	92	99	99	99	65	72	—

*1): デンソ灰(セツブ 硝子(株)製)、平均粒径290 μ m、高密度980g/L、粒子強度2300kg/cm²

*2): ライト灰(セツブ 硝子(株)製)、平均粒径100 μ m

*3): Na-SKS-8 (δ -Na, Si, O₂) (ケリツ社製)を平均粒径8 μ mに粉碎したもの

*4): ゼオライト4A型、平均粒径3.5 μ m

*5): 特開平9-132794号公報記載の調製例2を平均粒径8 μ mに粉碎したもの

ND: 測定不能

【0053】実施例2～7

表2記載の組成にて実施例1と同様の方法で洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。なお、実施例5において、粉体原料はベース顆粒群と同時に投入した。

【0054】実施例8

特開平10-296064号公報記載の横形混合装置（容量130L、ジャケット・補助解砕翼・ガス噴出パイプ付）に表2記載のベース顆粒群100重量部（20kg）を投入し、主軸（補助攪拌翼付き、主軸の回転数：60rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流し、ガス噴出パイプから80℃の温風を0.3m³/分で流した。そこに80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を3分間で投入し、その後5分間混合を行った。続いて、温風の供給を停止した後、この混合装置内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

【0055】実施例9

ナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製、実効容量30L、ジャケット付）に表2記載のベース顆粒群100重量部（14kg）を投入し、スクリュウ（自転回転数：100rpm、フルード数：0.83、公転回転数：4rpm）の回転を開始した。なお、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに80℃の液状界面活性剤組成物30重量部（4.2kg）を3分間で投入し、その後5分間混合を行い混合物を得た。続いて、上記混合物全量と微粉体8重量部（1.1kg）をレディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）に投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った。その後主軸（主軸の回転数：60rpm、攪拌翼のフルード数：1）を回転させ、チョッパーは回転させずに3分間混合を行った後、17kgの洗剤粒子群を得た。なお、ジャケットに40℃の温水を10L/分で流した。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。このときの洗剤粒子群の温度は48℃であった。

【0056】実施例10

リボンミキサー（不二パウダル（株）製、全容量90L、ジャケット付）に表2記載のベース顆粒群100重量部（25kg）を投入し、（回転数：67rpm、フルード数：0.85）の回転を開始した。なお、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに80

℃の液状界面活性剤組成物30重量部（7.5kg）を3分間で投入し、その後5分間混合を行った。次に、微粉体の一部の5重量部（1.25kg）をリボンミキサーに投入し、2分間混合を行い混合物を得た。続いて、上記混合物全量と微粉体3重量部（0.75kg）をレディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）に投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、33kgの洗剤粒子群を得た。なお、ジャケットに40℃の温水を10L/分で流した。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

【0057】微粉体混合前の混合物の形態に関して、ルーベによる観察から判断した結果、実施例3、9、10の混合物の形態はベンデュー域であり、実施例1～2、5～8の混合物の形態はファニキュラーII域、実施例4はキャピラリー域であった。実施例4と5の洗剤粒子群は実施例3の洗剤粒子群よりも洗浄力に優れていた。また、実施例1～6、8～10の洗剤粒子群は高速溶解性を有していた。また、実施例1～5、7～10の洗剤粒子群は実施例6の洗剤粒子群よりも界面活性剤組成物のシミ出し防止性に優れていた。粒子成長度のデータから、実施例1～10において得られた洗剤粒子群はいずれも単核性洗剤粒子群であることが分かった。

【0058】また、得られた洗剤粒子群から有機溶媒を用いて可溶物を抽出・除去して観察した結果、いずれの実施例においてもベース顆粒は実質的に崩壊しておらず、かつ界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態は実質的に維持されていた。

【0059】なお、界面活性剤組成物、噴霧乾燥粒子は次のものを用いた。

界面活性剤組成物1：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王（株）製、商品名：エマルゲン108KM（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃））

界面活性剤組成物2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル/ポリエチレングリコール/LAS-Na/水=42/8/42/8（重量比）の組成物（流動点は45℃）；ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲン108KM）；ポリエチレングリコール（花王（株）製、商品名：K-PEG6000（平均分子量：8500、融点：60℃））；LAS-Na：ドデシルベンゼンスルホン酸（花王（株）製、商品名：ネオベレックスFS）

噴霧乾燥粒子：高密度620g/L、平均粒径225μm、粒子強度320kg/cm²、組成：ゼオライト/ポリアクリル酸ナトリウム/炭酸ナトリウム/硫酸ナトリウム/水=50/10/20/15/5（重量比）

【0060】ここで用いた噴霧乾燥粒子は次のようにし

て調製した。水480kgを攪拌翼を有した1m³の混合槽に加え、水温が55℃に達した後に、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液150kgを添加した。15分間攪拌した後に、炭酸ナトリウム120kg、硫酸ナトリウム90kgを添加した。更に15分間攪拌した後に、ゼオライト300kgを添加し、30分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は58℃であった。

【0061】このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力25kg/cm²で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が225℃で供給され、塔頂より105℃で排出された。

【0062】比較例1

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）にベース顆粒100重量部（20kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（解砕翼付き、チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を開始した。なお、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに、80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラーI域であった。

【0063】続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子群を同一組成の実施例1と比較すると、溶解性は劣っていた。

*【0064】比較例2

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）にベース顆粒群100重量部（20kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：60rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラーII域であった。

【0065】続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：60rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子群を得た。この工程においても、チョッパーは回転させなかった。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子群の流動性、溶解性も劣っていた。

【0066】比較例3

表2記載の組成にて実施例1と同様の方法で洗剤粒子群を得た。但し微粉体の混合工程は実施しなかった。得られた洗剤粒子群は粉末状態を呈しておらず（ペンデュラ域）、各物性値を測定することができなかった。得られた洗剤粒子群は嵩密度が低く、流動性も測定できない程の感触の悪い物性であった。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、製造工程を簡潔化でき、界面活性剤組成物の配合量の変動に対する洗剤粒子群の物性の変動を抑えることができ、さらには洗剤粒子群の流動性が良好で、且つ界面活性剤組成物の多量配合が可能な単核性洗剤粒子群の製法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山下 博之
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 新田 秀一
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内